

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-322023

(43) 公開日 平成6年(1994)11月22日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/20	MGV			
12/16	M J Y			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-113121

(22) 出願日 平成5年(1993)5月14日

(71) 出願人 000113780

マナック株式会社

広島県福山市西町2丁目10番1号

(71) 出願人 000002440

積水化成工業株式会社

奈良県奈良市南宮崎町1丁目25番地

(72) 発明者 池田 敏喜

滋賀県大津市瀬田3丁目25-8

(72) 発明者 鎌田 健一

京都府乙訓郡大山崎町円明寺北組2-7,
2-308

(74) 代理人 弁理士 津国 盛 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 回収した発泡ポリスチレンを原料とする臭素化ポリスチレンの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 回収した発泡ポリスチレンを粉砕または減容、あるいはペレット化した後、ハロゲン化炭化水素系溶剤に溶解して不溶物を除去し、次いでこの溶液を臭素化して、臭素化ポリスチレンを製造する方法。

【効果】 本発明の方法によって得られる臭素化ポリスチレンは、回収した発泡ポリスチレンを原料とするものであり、これら廃棄物の有効な活用方法として、社会的に貢献するものである。また得られた臭素化ポリスチレンは、外観色相及び耐熱性に優れ、特に、臭素化ポリスチレンを可燃性樹脂に配合した樹脂組成物から得られる成形品は、難燃性、耐熱性、機械特性に優れたものとなることができる。

(2)

特開平6-322023

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 回収した発泡ポリスチレンを粉砕または減容、あるいはペレット化した後、ハロゲン化炭化水素系溶剤に溶解して不溶物を除去し、次いでこの溶液を臭素化して、臭素化ポリスチレンを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、回収発泡ポリスチレンから可燃性樹脂の難燃剤として有用な臭素化ポリスチレンを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 発泡ポリスチレンは、断熱性に優れ、硬度が高く、吸水率が小さく、耐水性に優れており、衝撃吸収性に優れている。また外観も美しい白色であり、着色も容易で、しかも比較的安価であることから、家庭用包材や水産用魚箱に使用されるビーズ発泡成形品、食品用トレーやカップ類など食品容器などに使用される発泡シート、断熱材を主体とする建材用途などに使用される発泡ボード、包装緩衝材用のバラ状緩衝材などに、幅広く使用されている。

【0003】 しかしながら、発泡ポリスチレンも他のプラスチックと同様に、プラスチック廃棄物の処理、再生化が環境問題の重要課題となっている。しかも、発泡ポリスチレンはゴミとして容積が大きいので、廃棄物処理のターゲットになっており、ようやく関連業界が一体となってリサイクル活動に着手しはじめた現況にある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、発泡ポリスチレンの廃棄物の活用方法であり、回収した発泡ポリスチレンを粉砕または減容、あるいはペレット化した後、ハロゲン化炭化水素系溶媒に溶解して不溶物を除去し、次いでこの溶液を臭素化して、臭素化ポリスチレンを製造する方法に関するものである。

【0005】 本発明で用いる発泡ポリスチレンとしては、ポリスチレン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン-スチレングラフト共重合体、スチレン-ブタンジエン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタンジエン-スチレン共重合体などの発泡体を用いることができ、少なくともスチレン成分を80重量%以上含有することが望ましい。

【0006】 発泡ポリスチレンは成形品であってもよく、家庭用包材や水産用魚箱などのビーズ発泡成形品、食品用トレーやカップ類などの食器容器などの発泡シート、断熱材など建材として用いられる発泡ボード、バラ状緩衝材などが用いられる。また、着色または印刷された発泡製品も使用することができる。さらには、発泡ビーズの粒径が規格をはずれたカット品あるいは成形時の

2

包材や二次加工された発泡成形品である場合には、ラベル、結束紐、ゴム材等の異物が含まれていることが多い。また異物が発泡ポリスチレン以外の成分、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビニル樹脂等の樹脂材及びその発泡体、更にはアルミニウムのような金属体であることも多い。そこで、回収発泡ポリスチレンの再生処理に先立ち、異物を分選選別する作業が必要である。

【0008】 本発明で使用する回収発泡ポリスチレンは、粉砕または減容、あるいはペレット化する必要がある。本発明の臭素化ポリスチレンの原料として使用することができる。回収発泡ポリスチレンは粉砕または減容、あるいはペレット化の処理をせずにそのまま臭素化ポリスチレンの原料として使用することは可能であるが、輸送、貯蔵および工業化レベルでの製造を考えた場合、嵩が大きく扱いにくいので、粉砕または減容、あるいはペレット化して比重を大きくする必要がある。異物を分選選別した後の発泡ポリスチレンを、粗粉砕し、更に微粉砕して粉砕品を得る。あるいは、粗粉砕後押出機で熔融、押出し後、裁断してペレット状の樹脂にすることができる。また、回収発泡ポリスチレン中に、上記のような異物がさほど混在していない場合には、分選選別作業を行わずに、異物が混在したまま押出機で熔融し、押出機の出口付近に設けられた金網で異物を濾過した後、ノズル金型等より押出し、裁断を行い、ペレット化することもできる。また、回収発泡ポリスチレン中に異物が一定量以下しか含まれない場合には、そのまま機械的に粗粉砕し、該粗粉砕物に再度機械的に剪断力を加えることにより微粉砕化すると共に、摩擦熱によりポリスチレンの軟化温度以上に昇温して軟化させ、大部分の気泡を脱気して減容させる。さらに、この脱気した微粉砕物をポリスチレンの軟化温度以下で、衝撃式粉砕機により不定形樹脂粒子に粉砕することができる。例えば、10重量%以下の異物が混在した回収発泡ポリスチレンでは、機械的に粗粉砕し、該粗粉砕物に再度機械的に剪断力を加えて微粉砕化すると共に、摩擦熱によりポリスチレンの軟化温度以上に昇温して軟化させ、大部分の気泡を脱気して減容して発泡体の容積を約1/5以下とし、さらに、該脱気した微粉砕物をポリスチレンの軟化温度以下で衝撃式粉砕機により不定形樹脂粒子に粉砕したものを好適に使用することができる。

【0009】 上記のように粉砕または減容、あるいはペレット化したポリスチレンはハロゲン化炭化水素系溶剤に溶解後、そのまま臭素化することも可能であるが、難燃剤として耐熱性に優れた臭素化ポリスチレンを得るためには、前記溶剤不溶物を濾過、遠心沈降などの方法により除去する必要がある。更に溶解後、珪藻土、シリカゲル、活性炭などの吸着剤を加えて不溶物を

(3)

特開平6-322023

3

ホルム、四塩化炭素、エチレンジクロライド、1, 1, 1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、モノクロルベンゼンなどの塩素化炭化水素、臭化メチレン、エチレンジプロマイドなどの臭素化炭化水素が用いられる。不溶物を除去しないで臭素化に供した場合は、回収した発泡ポリスチレン中に含まれる製造の予備発泡時の合着防止剤、成形時の融着促進剤および帯電防止剤などの表面処理剤、気泡調整および気泡安定剤、滑剤、発泡剤などの添加剤によって熱的に不安定な化合物が生成し、得られる臭素化ポリスチレンは耐熱性に劣るものとなり、難燃剤として樹脂に配合した際に、分解、着色現象を引き起こし、成形品の商品価値を低下させる。

【0010】次に前記溶媒に溶解したポリスチレンを一般的な方法で臭素化する。例えば臭素化剤としては、臭素、塩化臭素などを用いることができる。臭素化の触媒としては、無水塩化アルミニウム、無水塩化第二鉄、三塩化アンチモンなどのルイス酸、またはアルミニウム、鉄、アンチモンなどの金属を使用することができる。反応温度は-20〜100℃が好ましい。臭素化反応後の臭素化ポリスチレン溶液は、水洗中和して酸分および無機塩を除去した後、溶媒を留去あるいはメタノール、エタノールなどの貧溶剤中へ滴下することにより、粉体または固体の臭素化ポリスチレンを得ることができる。

【0011】本発明の方法で得られる臭素化ポリスチレンの臭素含有率は、20〜70重量%であることが可燃性樹脂の難燃剤としての使用を考慮した場合好ましい。

【0012】可燃性樹脂としては、ポリスチレンやABSのようなスチレン系樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートのような熱可塑性ポリエステル、ナイロン66やナイロン46のようなポリアミドなどが挙げられる。

【0013】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0014】臭素化ポリスチレンの合成

（実施例1）1Lのガラス製反応器（攪拌装置、コンデンサー、温度計、滴下ロート及びガス吸収装置を備える）内で、発泡ポリスチレンの回収減容品75gをエチレンジクロライド（以下EDCと称する）750gに溶

4

解し、さらに珪藻土20gを加え、攪拌しながら不溶物を吸着させた後、スッチェ濾過により不溶物と珪藻土を除去した。濾液に三塩化アンチモン6gを加え攪拌溶解した後、攪拌しつつ内温を15〜25℃に保ちながら、予め調整した70重量%の塩化臭素のEDC溶液370gを2時間かけて滴下し、さらに15〜25℃で1時間熟成させた。熟成終了後、過剰の塩化臭素を還元し、臭素化ポリスチレンのEDC溶液を中和、水洗した後、メタノール中に滴下し、晶析させた。濾過乾燥後、粉体の臭素化ポリスチレン205gを得た。得られた臭素化ポリスチレンの臭素含有量は68.5%であった。臭素含有量、熱重量分析（5%、10%重量減少温度）、外観色相および加熱発生HBr量を分析した結果を表1に示す。また分析は以下の方法で行った。

【0015】・臭素含有量はフラスコ燃焼法（JISK-7299）に進ずる方法で測定した。

・熱重量分析は、測定装置としてサーモフレックス8100（リガク製）を使用した。また雰囲気は空気（約50ml/min）、昇温速度は10℃/min、として測定した。

・外観色相は、色彩色差計（ミノルタカメラ製、CR-100型）によって測定し、L、a、b表示系の値として求めた。

・加熱発生HBr量は電気炉に加熱管をセットし、さらに吹き込み管を備えたガス吸収瓶（蒸留水100ml）に接続し、電気炉に窒素ガス（約50ml/min）を通し、試料3gを加熱管に入れ、200℃で1時間加熱した後、ガス吸収水の臭素量をボルハート法により定置分析した。

【0016】（実施例2）実施例1において、溶剤のEDC750gを臭化メチレン1,500gに、触媒の三塩化アンチモンを無水塩化アルミニウムに、臭素化剤の塩化臭素のEDC溶液370gを臭素359gに変更した以外は、実施例1と同様の方法で臭素化ポリスチレンの粉体208gを得た。分析結果は表1に示す。

【0017】（比較例1）実施例1において、臭素化前のポリスチレンのEDC溶液から不溶物の吸着・濾過を行わずに、そのまま臭素化に供した以外は、実施例1と同様の方法で臭素化ポリスチレンの粉体213gを得た。分析結果は表1に示す。

【0018】

【表1】

(4)

特開平6-322023

5

6

表1

	実施例1	実施例2	比較例1
臭素化剤	塩化臭素	臭素	塩化臭素
触媒	$SbCl_5$	$AsCl_5$	$SbCl_5$
臭素化前の不溶物の濾過	有	有	無
臭素含有量 (%)	68.5	67.9	61.5
TGA 5%重量減少温度 (°C)	357	353	342
50%重量減少温度 (°C)	401	399	373
加熱発生HBr量 (%)	0.04	0.12	0.50
外観色相 (L値)	94.8	92.3	85.2

【0019】樹脂成形品の燃焼性と機械特性の評価
 (実施例3、4及び比較例2) ポリエチレンテレフタレート (帝人製TR-4550BH) に、実施例1、2及び比較例1で得られた臭素化ポリスチレン、三酸化アンチモン (日本精鉱製ATOX-S)、ガラス繊維 (旭ファイバーグラス製3MA429-A) を表2に示す配合割合で混合後、二軸押出機 (陸亜製RY-30-30-VS3.7) により設定温度280°Cで混練し、押出機先端に付設されたノズル金型から押出した直後に、押出されたストランドを水中で冷却し、ペレタイザーでペレット化した。このペレットを120°Cで24時間乾燥した後、射出成形機 (クロックナー製F85) を用い、シリンダー温度240~265°C、金型温度140~150°Cで成形して試験片を得た。得られた試験片について

下記の方法で物性試験を行った。表2にその試験結果を示す。

- ・熱変形温度はJIS K 7207に準ずる方法で測定した。
- ・曲げ強度はJIS K 7203に準ずる方法で測定した。
- ・引張強度はJIS K 7113に準ずる方法で測定した。
- ・燃焼試験はUL94 (1/16インチ) に準ずる方法で測定した。
- ・酸素指数はJIS K 7201に準ずる方法で測定した。

【0020】

【表2】

(5)

特開平6-322023

7

8

表2

配合割合 (単位: 重量部)

		実施例3	実施例4	比較例2
配 合 割 合	PET樹脂	100	100	100
	臭素化ポリスチレン	実施例1 で得たもの	実施例2 で得たもの	比較例1 で得たもの
		15	15	15
	三酸化アンチモン	5	5	5
	ガラス繊維	50	50	50
物 性 試 験 結 果	熱変形温度 (°C)	236.5	235.5	221.5
	曲げ強度 (kg/mm ²)	19.1	19.6	15.3
	曲げ弾性率 (kg/mm ²)	1,074	1,171	957
	引張強度 (kg/mm ²)	14.1	11.8	8.5
	破断伸び (%)	1.6	1.2	0.5
	燃焼試験 (1/16 インチ)	V-0	V-0	V-2
	酸素指数	34.2	33.8	30.2

【0021】(実施例5、6及び比較例3)ナイロン66樹脂(京レ製アラミンCM3001N)に、実施例1、2及び比較例1で得られた臭素化ポリスチレン、三酸化アンチモン(日本精鉱製ATOX-S)、ガラス繊維(旭ファイバーグラス製03MAFT-2A)を表3に示す配合割合で混合後、二軸押出機により設定温度240~260℃で混練し、押出機先端に付設されたノズル金型から押出した直後に、押出されたストランドを水

中で冷却し、ペレタイザーでペレット化した。得られたペレットを80℃で5時間真空乾燥した後、射出成形機を用い、シリンダー温度255~265℃、金型温度100℃で成形して試験片を得た。得られた試験片について、実施例3、4及び比較例2と同様の試験方法で物性試験を行った。その結果を表3に示す。

【0022】

【表3】

(6)

特開平6-322023

9

10

表3

配合割合 (単位: 重量部)

		実施例5	実施例6	比較例3
配合割合	ナイロン66	100	100	100
	臭素化ポリスチレン	実施例1 で得たもの	実施例2 で得たもの	比較例1 で得たもの
		30	30	30
	三酸化アンチモン	8	8	8
	ガラス繊維	60	60	60
物性試験結果	熱変形温度 (°C)	242.5	241.7	240.4
	曲げ強度 (kg/mm ²)	20.5	21.2	15.3
	曲げ弾性率 (kg/mm ²)	928	899	543
	燃焼試験 (1/16 インチ)	V-0	V-0	V-2
	酸素指数	34.3	33.7	30.8

【0023】

【発明の効果】本発明によれば得られる臭素化ポリスチレンは、回収した発泡ポリスチレンを原料とするものであり、これら廃棄物の有効な活用方法として、社会に貢献するものである。また、得られた臭素化ポリスチレンは、外観色相及び耐熱性に優れ、特に、臭素化ポリスチレンを可燃性樹脂に配合した樹脂組成物から得られる成*

* 形品は、難燃性、耐熱性、機械特性に優れたものとする
ことができる。すなわち、回収した発泡ポリスチレン中に含まれる種々の添加剤が臭素化前に除去されるため、臭素化によって熱的に不安定な化合物が生成しないので、難燃剤として使用した場合にも、優れて成形品を得ることができ、商品価値を向上させることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 門野 晋一

広島県福山市箕沖町92番地 マナック株式会社箕沖工場内

(72)発明者 三島 浩志

広島県福山市箕沖町92番地 マナック株式会社箕沖工場内

(72)発明者 酒林 淳

広島県福山市箕沖町92番地 マナック株式会社箕沖工場内

(72)発明者 高橋 明久

広島県福山市箕沖町92番地 マナック株式会社箕沖工場内